

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/044284 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : D01F 1/10,
6/60

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003298

(22) Date de dépôt international :
5 novembre 2003 (05.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/14007 8 novembre 2002 (08.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIANYL [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo, F-92512
Boulogne Billancourt cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : CHAR-
BONNEAUX, Thierry [FR/IT]; 33A via Roma, I-20030
Lentate Sul Seveso (MI) (IT). ROCHAT, Sandrine
[FR/FR]; 132, rue Dedieu, F-69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Centre de Recherche
de Lyon, Direction de la Propriété Industrielle, 85 rue des
Frères Perret BP 62, F-69192 Saint-Pons (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 2004/044284 A1

(54) Title: ARTICLES WITH ANTIBACTERIAL AND ANTIFUNGAL ACTIVITY

(54) Titre : ARTICLES A ACTIVITE ANTIBACTERIENNE ET ANTIFONGIQUE

(57) Abstract: The invention relates to articles having an antibacterial and antifungal activity, comprising zinc sulphide. The inven-
tive yarns, fibres, filaments and articles can be used, for example, in the production of any product that is likely to come into contact
with bacteria and/or fungi, such as medical textile materials, clothing, carpets, curtains and bedding. The invention also relates to
the use of zinc sulphide for the production of yarns, fibres, filaments and/or articles with antibacterial and antifungal properties.

(57) Abrégé : La présente invention concerne des articles ayant une activité antibactérienne et antifongique comprenant du sulfure
de zinc. Les fils, fibres, filaments et articles selon la présente invention peuvent notamment être mis en oeuvre dans la fabrication
de tout produit susceptible d'être mis en contact avec des bactéries et/ou champignons, tels que par exemple des vêtements, tapis,
rideaux, literies et les matériaux textiles médicaux. La présente invention concerne également l'utilisation de sulfure de zinc pour la
fabrication de fils, fibres, filaments et/ou articles à propriétés antibactérienne et antifongique.

Articles à activité antibactérienne et antifongique

- 5 La présente invention concerne des articles ayant une activité antibactérienne et antifongique comprenant du sulfure de zinc. Les fils, fibres, filaments et articles selon la présente invention peuvent notamment être mis en œuvre dans la fabrication de tout produit susceptible d'être mis en contact avec des bactéries et/ou champignons, tels que par exemple des vêtements, tapis, rideaux, literies et
- 10 les matériaux textiles médicaux. La présente invention concerne également l'utilisation de sulfure de zinc pour la fabrication de fils, fibres, filaments et/ou articles à propriétés antibactérienne et antifongique.

Dans de nombreuses applications telles que le domaine textile, on cherche à

15 limiter le développement des bactéries et des champignons, dans un but de prévention des affections chez l'homme et pour éviter les mauvaises odeurs. Dans les secteurs médicaux, par exemple, il est également de grande importance de limiter le développement des bactéries et des champignons sur les outils de travail, sur les matériaux de construction et sur les vêtements.

- 20 De nombreux agents présentant des propriétés biocides sont connus depuis fort longtemps et sont utilisés dans différentes applications. Parmi ces agents, les éléments à base de métaux tels que l'argent, le cuivre ou le zinc, d'ammonium quaternaire, ou à base organique comme le triclosan sont les plus connus.

Afin de conférer aux surfaces textiles des propriétés biocides, de nombreux

25 apprêts contenant des composés bioactifs ont été développés. Toutefois ces apprêts ont toujours une tenue limitée et leur effets disparaissent après un ou plusieurs lavages. Il est donc dans de nombreux cas plus intéressant d'introduire le principe actif directement dans l'article devant présenter une propriété bioactive.

- 30 De nombreux agents antibactériens et antifongiques commerciaux sont connus. Ces agents ne peuvent toutefois pas être introduits dans des matrices polymériques, puisqu'ils ne résistent pas aux températures de mises en forme de

ces derniers, et peuvent être transformés à ces températures ou interagir avec la matrice.

On recherche toujours de nouveaux agents antibactériens et antifongiques de faible coût et aisées à mettre en œuvre dans des articles à base de matrice polymérique.

La demanderesse a mis en évidence que des fils, fibres, filaments et/ou articles, tels que des films, comprenant du sulfure de zinc (ZnS) dans leur matrice polymérique, possèdent d'excellentes propriétés antibactérienne et antifongique.

10 Ces propriétés antimicrobiennes sont conférées par l'ajout de sulfure de zinc comme charge minérale dans la matrice polymérique.

Le sulfure de zinc se disperse aisément dans la matrice polymérique ce qui permet une répartition uniforme de ce composé dans les fils, fibres, filaments et/ou articles. Le sulfure de zinc ne s'agglomère pas dans la matrice polymérique
15 contrairement à de nombreuses particules à base de métaux connus de l'art antérieur comme agent antimicrobien.

Par diffusion et migration, le principe actif, sous forme de sulfure de zinc et/ou de zinc, est relargué à la surface des fils, fibres, filaments et/ou articles et entre en contact avec l'environnement comprenant les bactéries et les champignons, ce
20 qui permet une plus longue activité antibactérienne et antifongique dans le temps.

Lors du lavage des fils, fibres et/ou filaments, il se produit une légère élimination du principe actif en surface. Toutefois, la diffusion du principe actif dans la matrice polymérique du cœur vers la surface des fils, fibres, filaments et/ou articles permet le maintien constant de l'activité antibactérienne et antifongique. Cette
25 activité est ainsi préservée très longtemps en dépit des lavages des fils, fibres, filaments et/ou articles.

Le sulfure de zinc présente également l'avantage de résister aux températures de mise en forme de la matrice thermoplastique. Le sulfure de zinc n'est donc pas modifié ou altéré à ces températures.

30 De plus, le sulfure de zinc est inerte et ne réagit pas avec la matrice polymérique ce qui ne cause pas de problème de dégradation, de coloration, de jaunissement des fils, fibres, filaments et/ou articles, contrairement aux agents antimicrobiens de l'art antérieur, comme l'oxyde de zinc (ZnO) ou l'argent (Ag) par exemple. De

plus, les fils, fibres, filaments et/ou articles comprenant du sulfure de zinc ne sont pas abrasifs.

Le sulfure de zinc permet également de satisfaire les propriétés recherchées au niveau du coût, de la facilité de mise en œuvre et de l'introduction dans des matrices polymériques, tels que les matrices thermoplastiques. Le sulfure de zinc présente également l'avantage d'être un bon agent matifiant.

On entend par antibactérien, l'action visant à limiter, réduire ou éliminer les bactéries présentes dans un environnement. Par bactérie on entend les eubactéries et les archéobactéries. Les eubactéries incluent les fermicutes, les gracilicutes et les ternicutes. Les gracilicutes incluent les bactéries Gram négatives telles que les Enterobacteriaceae, comme par exemple *Klebsiella* (telle que *Klebsiella pneumoniae*) et *Escherichia* (telle que *Escherichia coli*). Les fermicutes incluent les bactéries Gram positif, telles Micrococcaceae, comme par exemple les Staphylocoques (tel que *Staphylococcus aureus*) et les tiges formant des endospores incluant les bacilles (Bacillaceae) comme par exemple *Bacillus circulans*. Toutes ces références sont mentionnées dans le Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, Williams & Wilkens, 1st ed. Vol. 1-4, (1984).

On entend par antifongique, l'action visant à limiter, réduire ou éliminer les champignons (mycètes) présentes dans un environnement. Le terme Myceteae inclus Amastigomycota comme par exemple Deuteromycotina qui inclus les Deuteromycetes. Les Deuteromycetes incluent *Aspergillus* (*Aspergillus niger*) et *Candida* (*Candida albicans*).

Par environnement, on entend tout milieu comprenant au moins des bactéries et/ou des champignons. L'environnement peut être un liquide ou un gaz, de préférence l'air. Par réduire, on entend diminuer la quantité de bactéries et/ou champignons présents dans l'environnement, comparée à la quantité présente dans l'environnement avant l'introduction de fils comprenant du sulfure de zinc. Par réduire, on entend également réduire le taux de croissance des nouvelles bactéries et/ou champignons dans le temps et dans l'environnement. Par réduire, on entend aussi réduire le taux de reproduction des bactéries et/ou champignons. Par éliminer, on entend éliminer de l'environnement la majorité des bactéries et/ou champignons, c'est-à-dire tuer les bactéries et/ou champignons présents

dans l'environnement ou les rendre inactifs. Par éliminer, on entend également prévenir la croissance de nouvelles bactéries et/ou champignons.

La présente invention concerne aussi l'utilisation de sulfure de zinc dans une matrice polymérique pour la fabrication de fils, fibres, filaments et/ou articles à propriétés antibactérienne et antifongique. Le sulfure de zinc y joue le rôle d'agent antibactérien et antifongique.

La présente invention a pour premier objet des fils, fibres et/ou filaments à propriétés antibactérienne et antifongique comprenant une matrice polymérique et du sulfure de zinc.

La présence de sulfure de zinc dans une matrice polymérique peut être déterminée par différentes méthodes bien connues de l'homme du métier, telles qu'une analyse directe qualitative des éléments zinc et soufre par spectrométrie de fluorescence X ; éventuellement suivi d'un dosage élémentaire quantitatif de l'élément zinc après minéralisation sulfonitrique par spectrométrie atomique, de façon à en déduire la quantité de sulfure de zinc. Il est également possible de déterminer quantitativement l'élément soufre par microanalyse et/ou de procéder à une dissolution de la matrice polymérique dans un solvant, une filtration de l'additif et une analyse par diffraction X.

La proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition, destinée à former les fils, fibres et/ou filaments, peut être comprise entre 0,01 et 10 %, préférentiellement entre 0,1 et 7 %, encore plus préférentiellement entre 0,2 et 5 %, particulièrement entre 0,3 et 3 %. La quantité de sulfure de zinc dans les fils, fibres et/ou filaments peut varier selon différents critères, tels que la matité, la formulation, le type de polymère, le mode d'introduction, le mode d'application, la nature des organismes nuisibles et l'environnement.

A titre d'exemple de polymères composant la matrice polymérique, on peut citer : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates comme le 1,5-naphtalène diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl-méthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-

diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, le hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et composés
5 de la même famille et les diols à longues chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate],
10 le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les polycétones; les polyamides comme le poly(4-amino butyrique acide), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(-caprolactame) le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène
15 sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), et polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate, le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-
20 cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les poly(arylène oxydes) comme le poly(2,6-diméthyl-1,4-phénylène oxyde), le poly(2,6-diphényl-1,4-phénylène oxyde) et les polymères de la même famille ; les poly(arylène sulfides)
25 comme le poly(phénylène sulfide) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs
30 copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène- acide acrylique, les copolymères éthylène-

alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle -styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le
5 poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les polymères de la même famille; les ionomères; les poly(épichlorohydrines); les poly(uréthane) tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le triméthylol-propane, le 1,2,6-hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther polyols, les polyester
10 polyols et composés de la même famille avec des polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate et les composés de la même famille; et les polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-hydroxyphényl)
15 propane et de la 4,4'-dichlorodiphényl sulfone; les résines furane comme le poly(furane); les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la même famille; les silicones comme le poly(diméthyl siloxane), le poly(diméthyl siloxane co-phénylméthyl siloxane), et les polymères de la même famille; les mélanges
20 d'au moins deux des polymères précédents.

Comme autre matrice polymérique, on peut citer également par exemple la viscose, la cellulose et l'acétate de cellulose; les polyamide imides ou les polyimides; les latex tels que les latex acryliques et uréthane.

La matrice polymérique de l'invention peut également être du type des polymères
25 utilisés dans les adhésifs, tels que par exemple les copolymères d'acétates de vinyles plastisol, les latex acryliques, les latex uréthanes et les PVC plastisol.

La matrice polymérique est préférentiellement une matrice thermoplastique.

Préférentiellement, les fils, fibres et/ou filaments de la présente invention comprennent une matrice thermoplastique composé d'un polymère
30 thermoplastique choisi dans le groupe comprenant les polyamides; les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT), le polytriméthylène téréphtalate (PTT); les polyoléfines tels que le polypropylène, le

polyéthylène; le chlorure de polyvinylidène (PVC), leurs copolymères et mélanges.

Préférentiellement, la matrice thermoplastique comprend au moins un polyamide choisi dans le groupe comprenant : le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges, tel qu'un mélange de polyamide 6 et 6.6. On peut également utiliser différents types de polyamides aromatiques.

Selon une variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles ou H, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles ou H sont par exemple décrits dans les documents FR 2743077, FR 2779730, US 5959069, EP 0632703, EP 0682057 et EP 0832149.

La matrice thermoplastique de l'invention peut également être un polymère de type arbre statistique, de préférence un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 99/03909. La matrice thermoplastique de l'invention peut également être une composition comprenant un polymère thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus. La matrice thermoplastique de l'invention peut également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298. La matrice thermoplastique de l'invention peut également comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché décrit ci-dessus.

Le sulfure de zinc peut se présenter sous la forme de particules. Les particules de sulfure de zinc peuvent présenter un diamètre inférieur ou égal à 5 μm , préférentiellement inférieur ou égal à 1 μm , plus préférentiellement compris entre 0,1 et 0,5 μm , particulièrement un diamètre d'environ 0,3 μm .

Préférentiellement, les fils, fibres et/ou filaments de la présente invention comprennent exclusivement du sulfure de zinc en tant qu'agent antibactérien et antifongique. Toutefois, le sulfure de zinc peut être utilisé en association avec au moins un autre agent anti-microbien tels que par exemple l'argent, l'oxyde d'argent, un halogénure d'argent, l'oxyde de cuivre (I), l'oxyde de cuivre (II), le

sulfure de cuivre, l'oxyde de zinc et le silicate de zinc, l'homme du métier étant à même de choisir la nature et la proportion d'agent antimicrobien selon l'utilisation, le mode d'application, la nature des organismes nuisibles, la nature des fibres, fils, filaments et/ou articles et l'environnement.

- 5 Le sulfure de zinc introduit dans la matrice polymérique peut être sous forme de particules qui sont ni enrobées ni encapsulées. Toutefois, ces particules peuvent également être enrobées et/ou encapsulées. Les particules de sulfure de zinc peuvent être enrobées et/ou encapsulées par au moins un composé minéral et/ou organique. On peut utiliser des particules de sulfure de zinc ne comportant pas
- 10 d'enrobage minéral.

Les fils, fibres, filaments et/ou articles de la présente invention peuvent aussi contenir tous les autres additifs pouvant être utilisés, par exemple des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des pigments, et des matifiants tels que le dioxyde de titane.

- 15 La présente invention concerne également un procédé de fabrication de fils, fibres et/ou filaments à propriétés antibactérienne et antifongique consistant à filer une composition comprenant une matrice polymérique, préférentiellement thermoplastique, et du sulfure de zinc.

- Le mélange du sulfure de zinc et de la matrice polymérique peut être effectué de
- 20 différentes manières bien connues de l'homme du métier. Les compositions comprenant une matrice polymérique et du sulfure de zinc selon l'invention sont de préférence réalisées par introduction du sulfure de zinc dans le polymère fondu dans un dispositif de mélange, par exemple en amont d'un dispositif de filage. Elles peuvent également être réalisées par introduction du sulfure de zinc
- 25 dans une solution de polymère, par exemple en amont d'un dispositif de filage par voie humide. Les compositions peuvent également être réalisées par introduction du sulfure de zinc avant la polymérisation (avec les matières premières) et/ou au cours de la polymérisation de la matrice polymérique, préférentiellement thermoplastique. On peut ajouter à la matrice polymérique une composition
- 30 concentrée (masterbatch) à base de matrice polymérique comprenant du sulfure de zinc.

On peut notamment utiliser le procédé suivant comprenant au moins les étapes :

- a) mise en contact de la matrice polymérique, éventuellement à l'état fondu, avec du sulfure de zinc et/ou une composition concentrée à base de matrice polymérique comprenant du sulfure de zinc ; et
- b) filage du mélange obtenu à l'étape a) de façon à obtenir des fils, fibres et/ou filaments.

Les compositions peuvent être mises en forme de fils fibres et/ou filaments, directement après la polymérisation, sans étapes intermédiaires de solidification et de refonte. Elles peuvent aussi être mises en forme de granulés, destinés à subir une refusion pour mise en forme définitive ultérieure, par exemple pour la fabrication d'articles moulés ou pour la fabrication de fils fibre ou filaments.

Tous les procédés de filage en fondu peuvent être utilisés.

Pour la fabrication de fils multifilamentaires, on cite les procédés de filage ou filage-étirage ou filage-étirage-texturation intégrés ou non, quelle que soit la vitesse de filage. On peut produire les fils par filage haute vitesse, à vitesse de filage supérieure à 3500 m/min. De tels procédés sont souvent désignés par les termes suivants: POY (partially oriented yarn), FOY (fully oriented yarn), FEI (filage-étirage-intégré).

Pour la fabrication de fibres, les filaments peuvent par exemple être réunis sous forme de mèche ou de nappe, directement après le filage ou en reprise, étirés, texturés ou frisés et coupés. Les fibres obtenues peuvent être utilisées pour la fabrication de non tissés ou de filés de fibres. Les compositions peuvent également être utilisées pour la fabrication de flock.

Il est également possible de produire des fils, fibres et/ou filaments bicomposés dont certaines parties comprennent du sulfure de zinc.

Les fils, fibres et/ou filaments de l'invention peuvent subir divers traitements, tels que par exemple l'étirage en une étape continue ou en reprise, le dépôt d'ensimage, l'huilage, l'entrelacement, la texturation, le frisage, l'étirage, le traitement thermique de fixation ou de relaxation, le moulinage, le retordage, et/ou la teinture. Pour la teinture, on cite en particulier les procédés de teinture en bain ou par jets. Les teintures préférées sont les teintures acides, métallifères ou non métallifères.

La présente invention concerne aussi un article à propriétés antibactérienne et antifongique obtenu au moins à partir de fils, fibres et/ou filaments tel que définis

précédemment. Ces articles peuvent être des étoffes ou des surfaces textiles, telles que des surfaces tissées, tricotées, non-tissées ou tapis. En effet, les fils, fibres, filaments, articles et/ou articles composites peuvent être mis en œuvre dans la fabrication de tout article susceptible d'être en contact avec des bactéries et/ou champignons, tels que par exemple les moquettes, les tapis, les revêtements d'ameublement, les revêtements de surface, les canapés, les rideaux, la literie, les matelas et oreillers, les vêtements et les matériaux textiles médicaux.

De tels articles peuvent être obtenus notamment à partir d'un seul type de fils, fibres, et/ou filaments ; ou au contraire à partir d'un mélange de fils, fibres, et/ou filaments de types différents. L'article comprend au moins en partie des fils, fibres et/ou filaments selon l'invention. Pour un type donné de fils, fibres, filaments, par exemple des fils, fibres, filaments ne contenant pas de sulfure de zinc, des fils, fibres ou filaments de natures différentes peuvent être utilisés dans l'article de l'invention. La présente invention concerne également des articles composites à propriétés antibactérienne et antifongique comprenant au moins un article selon l'invention. Les articles composites sont des articles à plusieurs composants. Ces composants peuvent être par exemple des fibres courtes, des supports, des articles obtenus à partir de fils, fibres, filaments tels que des articles non tissés. Dans le cadre de l'invention, au moins un des composants de l'article textile composite comprend du sulfure de zinc.

La présente invention concerne aussi des articles obtenus par mise en forme d'une composition à base de matrice polymérique comprenant au moins du sulfure de zinc. Ces articles peuvent notamment être obtenus par un procédé choisi dans le groupe comprenant un procédé d'extrusion, tel que l'extrusion de feuilles et de films, de moulage, tel que le moulage par compression, et d'injection, tel que le moulage par injection. Des films peuvent ainsi être obtenus par les procédés mentionnés précédemment en utilisant une filière plate. Préférentiellement, la matrice thermoplastique est composée de polyamide, de polyester ou de polyoléfine. Les films obtenus peuvent subir une ou différentes étapes de traitements, telles qu'un étirage unidimensionnelle ou bidimensionnelle, un traitement thermique de stabilisation, un traitement antistatique ou un ensimage.

Exemple 1 : Préparation des échantillons

Un polyamide 66 standard ayant une viscosité relative de 2,6 (mesuré à 1 g/100 mL dans l'acide sulfurique à 96 % à 25°C) est séché d'une manière conventionnelle pour obtenir une humidité résiduelle de 0,09%. Il est ensuite réduit en poudre et mélangé avec 2% de poudre de ZnS (Sachtolith HD-S de Sachtleben – Germany). Le mélange résultant est fondue dans une extrudeuse et filé dans une filière possédant 10 trous de filière, créant ainsi 10 filaments qui sont refroidis par soufflage d'air (20°C, humidité relative 66%). Les filaments sont alors réunis et huilés avec une émulsion standard à 8,6%, puis renvidés sur un tube à 4200 m/min. Le fils résultant partiellement orienté (POY), ayant un titre global de 42 dtex, est alors tricoté par une machine conventionnelle pour obtenir un article (une chaussette). Cet article est alors sujet à un cycle de teinture dans les conditions suivantes :

- Désensimage à 60°C pendant 20 min avec 1 g/L d'un détergent anionique (Invatex CRA de CIBA) et 1g/L de carbonate de sodium.
- Teinture en bain ouvert (volume 7 L), en chauffant de 1,6°C/min, puis en maintenant 45 min à 98°C. La recette contient 1% de Nylosan Bleu NBLN (Clariant), 1% de Sandogen NH (égalisateur de Clariant), 1 g/L de Sandacid VA (donneur d'acide de Clariant) et 0,5 g/L d'acétate de sodium.

Un article obtenu sans addition de ZnS a également été fabriqué dans les mêmes conditions en tant qu'échantillon témoin pour les tests antibactériens et antifongiques.

Exemple 2 : Test antibactérien

L'activité antibactérienne est mesurée selon la norme JIS L 1902 : 1998, en suivant le mode opératoire particulier du Laboratoire d'Hygiène et de Biotechnologie du Hohenstein Institut (Allemagne) :

- on utilise les bactéries *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P et *Klebsiella pneumoniae* DSM 789, initialement maintenue à l'état sec et congelé. Les cultures sont inoculées sur une base nutritive (LAB8, LabM), et incubées à 37°C pendant 48 heures. Les bactéries sont ensuite transférées dans des erlenmeyers de 250 ml, sur une base nutritive (LAB14, LabM) et incubées à 37°C pendant 18

heures. On dilue la culture à 1/200 avec une solution saline isotonique (NaCl 0,85% poids + 0,05% Tween 80), de façon à ce que la suspension comprenne environ 10^5 bactéries par ml.

- Les tests sont effectués sur des surfaces tricotées de 18 mm sur 18 mm. On
5 utilise autant de surfaces que nécessaires pour absorber exactement 0,2 ml de suspension.

Les échantillons testés sont un échantillon témoin et un échantillon selon l'invention.

- Les surfaces tricotées sont placées dans des bouteilles de 30 ml. On prépare six
10 bouteilles comprenant des échantillons témoin et trois bouteilles pour l'échantillon selon l'invention à tester. Les bouteilles sont couvertes d'un film, et stérilisées à 121°C pendant 15 minutes.

- On inocule les bactéries aux échantillons compris dans les bouteilles avec les 0,2 ml de la suspension de bactéries, en prenant soin de ne pas mettre en contact la
15 suspension avec les parois de la bouteille. Immédiatement après l'inoculation, on ajoute 20 ml d'une solution isotonique Tween 80 (0,2% en poids) à trois des bouteilles contenant l'échantillon témoin, on les ferme à l'aide d'un bouchon stérile, et on les agite pendant 30 secondes. On dénombre ensuite le nombre de bactéries.

- 20 On place les autres bouteilles dans un dessiccateur, et on laisse incuber les bactéries pendant 18 heures à 37°C . Après incubation le nombre de bactéries est compté, de la même manière que le nombre de bactéries au temps zéro.

On détermine en particulier les quantités suivantes :

- A = nombre moyen de bactéries actives immédiatement après l'inoculation
25 sur l'échantillon témoin

B = nombre moyen de bactéries actives après 18 heures d'incubation sur l'échantillon témoin

C = nombre moyen de bactéries actives après 18 heures d'incubation sur l'échantillon selon l'invention (avec ZnS)

- 30 F = facteur de croissance = $\text{Log}(B) - \text{Log}(A)$. Le test est jugé valide si $F > 0 \pm 0,5$

S = activité spécifique = $\text{Log}(B) - \text{Log}(C)$

Cfu (colony forming unit) : unité formant une colonie

Les résultats sont résumés dans les tableaux 1 et 2, pour les bactéries Gram + et Gram -.

Tableau 1

5 *Staphylococcus aureus* (Gram +) : Souche ATCC 6538P

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	$4,50 \times 10^5$	$3,60 \times 10^5$	$4,50 \times 10^5$	$4,20 \times 10^5$	5,62	
Témoin 18 h	$4,64 \times 10^5$	$8,39 \times 10^5$	$8,70 \times 10^5$	$7,25 \times 10^5$	5,86	F = 0,24
Test 18 h	< 20	$4,07 \times 10^2$	< 20	$1,36 \times 10^2$	2,13	S = 3,81

Tableau 2

Klebsiella pneumoniae (Gram -) : Souche DSM 789

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	$2,15 \times 10^5$	$6,70 \times 10^5$	$7,40 \times 10^5$	$5,42 \times 10^5$	5,73	
Témoin 18 h	$3,58 \times 10^7$	$4,00 \times 10^7$	$4,28 \times 10^7$	$3,95 \times 10^7$	7,60	F = 1,86
Test 18 h	$2,28 \times 10^7$	$2,71 \times 10^7$	$2,76 \times 10^7$	$2,58 \times 10^7$	7,41	S = 0,16

Ainsi, il apparaît que les articles obtenus à partir de fils comprenant du ZnS
10 présentent une forte activité antibactérienne sur les bactéries Gram+ et Gram-.

Exemple 3 : Permanence de l'activité antibactérienne après lavages

Les deux échantillons (témoin et selon l'invention) préparés précédemment sont
lavés 30 fois selon la norme EN 26330 – protocole 5A : la température de lavage
15 est 40°C, le détergent utilisé est sans « blanchisseur optique » et la machine
utilisée est une machine domestique standard. Les échantillons sont séchés à
température ambiante.

L'activité antibactérienne est ensuite de nouveau mesurée selon la même
méthodologie que précédemment. Les résultats sont rassemblés dans les
20 tableaux 3 et 4.

Tableau 3*Staphylococcus aureus* (Gram +) : Souche ATCC 6538P

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	$3,40 \times 10^5$	$3,10 \times 10^5$	$3,80 \times 10^5$	$3,43 \times 10^5$	5,54	
Témoin 18 h	$8,10 \times 10^2$	< 20	< 20	$2,71 \times 10^2$	2,43	F = 3,
Test 18 h	< 20	< 20	< 20	< 20	0,01	S = 2,4

Tableau 45 *Klebsiella pneumoniae* (Gram -) : Souche DSM 789

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	-	-	-	-	-	
Témoin 18 h	$3,00 \times 10^6$	$2,70 \times 10^7$	$2,30 \times 10^7$	$1,77 \times 10^7$	7,25	-
Test 18 h	$1,10 \times 10^6$	$1,10 \times 10^6$	$2,30 \times 10^6$	$1,50 \times 10^6$	6,18	S = 1,07

Ainsi, il apparaît que les articles obtenus à partir de fils comprenant du ZnS présentent une forte activité antibactérienne sur les bactéries Gram+ et Gram-, même après 30 lavages.

10 Exemple 4 : Test antifongique

L'évaluation de l'activité antifongique (antimycosique) est mesurée selon la norme ASTM E 2149-01 (shake flask test), en suivant le mode opératoire adapté par le Laboratoire d'Hygiène et de Biotechnologie du Hohenstein Institut (Allemagne) pour les champignons. 1 g de produit à tester est mis en contact avec 70 ml d'une solution de sels minéraux et 5 ml d'une suspension d'*Aspergillus niger* à $1-3 \cdot 10^5$ CFU/ml dans un erlenmeyer de 250 ml. La solution de sels minéraux a été préalablement préparée avec la composition exacte suivante :

	NaNO ₃	2,0 g
	KH ₂ PO ₄	0,7 g
20	K ₂ HPO ₄	0,3 g
	KCl	0,5 g
	MgSO ₄ x 7 H ₂ O	0,5 g
	FeSO ₄ x 7 H ₂ O	0,01 g

15

H₂O

1000 ml

TWEEN 80

0,1 g

Un erlenmeyer est réalisé de manière similaire avec 1 g de l'échantillon témoin. Les erlenmeyers sont agités à 300 mouvements par minute à température ambiante. Un dénombrement des champignons est effectué après 0 et 3 jours d'incubation.

On définit un taux de réduction R de la manière suivante :

$$R = 100 \times (B - A) / B$$

A = cfu par millilitre pour l'erlenmeyer contenant l'échantillon après 3 jours de contact.

B = cfu par millilitre pour l'erlenmeyer avant le contact avec l'échantillon (temps 0)

Les résultats sont mentionnés dans le tableau 5 :

15

Tableau 5

Aspergillus niger "von Thieghem" : Souche ATCC 6275 (DSM 1957)

	Temps 0 (cfu/ml)	Temps 3 jours (cfu/ml)	R
Témoin	$> 1,00 \times 10^6$	$1,90 \times 10^6$	R = - 90% (augmentation)
Test	$8,00 \times 10^5$	$1,00 \times 10^4$	R = 99 % (réduction)

Ainsi, il apparaît que les articles obtenus à partir de fils comprenant du ZnS présentent une forte activité antifongique.

20 Exemple 5 : Préparation de bobines de fils et caractérisation

L'indice de jaune et la dégradation de la matrice polyamide ont été comparés sur des fils comprenant du ZnS et des fils comprenant du ZnO.

Le polyamide 66 (PA66) mis en œuvre est un polyamide ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative de 2,5 (mesurée à une concentration de 1 g/100mL dans de l'acide sulfurique à 96%, à 25°C).

L'incorporation du ZnS ou du ZnO dans le PA66 se fait par mélange. Le mélange est séché 20h à 100°C sous vide de 50 mbars environ puis introduit dans un dispositif d'extrusion double vis qui assure le mélange en phase fondue. Le taux d'incorporation de ZnS ou du ZnO, mentionné dans le tableau suivant, est calculé

par rapport au poids total de la composition. Il est ensuite procédé au filage du mélange fondu avec une température en tête de filière adéquate permettant l'obtention d'un fil (les températures de filages sont mentionnées dans le tableau suivant) et une vitesse au premier point d'appel de 4200 m/min, de manière à

5 obtenir un fil continu multifilamentaire de 42 dtex pour 10 filaments. Le multifilament ou fil est constitué de 10 brins (la filière est constituée de 10 trous de 0.38mm) et le diamètre d'un brin est d'environ 20 μ m.

Les fils obtenus ont été caractérisés par une mesure de la masse moléculaire de la matrice polyamide par GPC (chromatographie par perméation de gel) dans le

10 dichlorométhane après dérivatisation avec l'anhydride trifluoroacétique, par rapport à des solutions étalons de polystyrène (PS). La technique de détection utilisée est la réfractométrie. La masse moléculaire de la matrice est estimée comme le maximum du pic réfractométrique.

Les fils ont été également caractérisés par une mesure d'indice de jaune selon la

15 norme YI DIN 6167 (source illuminant D65).

Les résultats sont reportés sur le tableau 6 :

Tableau 6

Composition	Température de filage (°C)	Indice de Jaune	GPC (g/mol equiv. PS)
PA 66 témoin	283	8,7	65 000
PA 66 + 0,24% ZnS	283	9,4	65 000
PA 66 + 0,5% ZnS	283	9,2	67 000
PA 66 + 0,2% ZnO	280	13,5	56 000
PA 66 + 0,5% ZnO	271	14,8	52 000

Ainsi, le ZnS présente dans des fils des capacités bien plus intéressantes que le

20 ZnO en matière de résistance au jaunissement et de préservation de la matrice polyamide. Le ZnS est par conséquent plus apte à être introduit dans des matrices, pour l'obtention de fils, par rapport au ZnO connu pour ses propriétés antimicrobiennes.

Exemple 6 : Test antifongique en comparaison avec poudre ZnS

Le champignon utilisé est l'*Eurotium amstelodami* (souche CBS 11248). Il est cultivé dans un milieu à 20g/l d'extrait de malt, 200 g/l de sucrose et 15 g/l d'agar.

Les échantillons testés comprennent les produits de base suivants :

- 5 - Une poudre de polyamide 6 de viscosité relative 2,6 (mesurée à 1g/100mL dans l'acide sulfurique à 96 %, à 25°C), broyée à une granulométrie inférieure à 500µm ;
- Un masterbatch à 40% en poids de ZnS dans du polyamide 6 (référence Sachtolen PA ZS 40 de Sachtleben, comprenant du Sachtolith HD-S de
- 10 Sachtleben) broyé à une granulométrie inférieure à 500 µm ; et
- Une poudre de ZnS (Sachtolith HD-S de Sachtleben).

4 milieux de culture différents ont été fabriqués :

- milieu 1 : 20g/l d'extrait de malt, 200 g/l de sucrose et 15 g/l d'agar ;
- milieu 2 : milieu 1 contenant 7,5% en poids de poudre de PA 6 ;
- 15 - milieu 3 : milieu 1 contenant 12,5% en poids de poudre de masterbatch à 40% ; soit 5% en équivalent ZnS et 7,5% en équivalent PA 6 ; et
- milieu 4 : milieu 1 contenant un mélange de poudre : 5% en poids de poudre de ZnS et 7,5% en poids de poudre de PA 6 (le polyamide ne comprenant pas du ZnS).

- 20 Ces quatre milieux ont été stérilisés avant d'être versés dans des boîtes de Pétri de 85 mm de diamètre.

Des spores de *E. amstellodami* ont été collectés sur une culture de 3 semaines, placées en suspension dans un milieu contenant 1/1000 de peptone et 1/1000 de Tween 80 puis diluées jusqu'à obtenir 10⁶ spores/ml.

- 25 30 µl de suspension a été déposé au centre de chaque milieu à tester. 3 répliques ont été faites pour chaque milieu.

Les boîtes de pétri ont ensuite été incubées à 25°C sous lumière blanche constante.

- A 12 et 16 jours d'incubation, le diamètre de la colonie a été mesuré sur chacun
- 30 des milieux. Les résultats des moyennes des trois répliques sont portés dans le tableau suivant :

Tableau 7

Nombre de jours d'incubation	Diamètre de la colonie (mm)			
	Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3	Milieu 4
0	1	1	1	1
12	78	80	55	61
16	85	85	60	69

La variabilité est de plus ou moins 1 mm entre les différentes répliques.

Ainsi, il apparaît que le ZnS contenu dans le PA6 cause une forte diminution de la croissance du champignon.

5

Exemple 7.: Test antibactérien en comparaison avec poudre ZnS

Les échantillons testés comprennent les produits de base suivants :

- Une poudre de polyamide 6 (ci-après appelé poudre A) de viscosité relative 2,6 (mesurée à 1g/100mL dans l'acide sulfurique à 96 %, à 25°C) ; et
- 10 - Une poudre de ZnS (Sachtolith HD-S de Sachtleben).

L'activité antibactérienne est mesurée selon la même méthodologie que dans l'exemple 2, hormis le fait que l'on met en contact de la poudre avec la suspension bactérienne.

- Témoin : (A) extr :

- 15 Poudre obtenue par extrusion de la poudre A. L'extrusion se déroule comme suit : la poudre est séchée 16 heures à 80°C sous vide de 50 mbars environ, puis introduit dans un dispositif d'extrusion double vis. Les caractéristiques de marche de l'extrudeuse double vis sont les suivantes : Température du fondu : 240°C environ ; Temps de séjour en fondu : 3 minutes. Le jonc obtenu en sortie du
- 20 dispositif d'extrusion est trempé dans de l'eau à 20°C environ puis concassé et broyé après refroidissement avec de la carboglace avec un broyeur ultra centrifuge Retsch ZM 1000. La granulométrie de la poudre obtenue est inférieure à 500 µm.

- Test 1 : (A+ZnS)extr. :

- 25 Poudre obtenue par mélange de 2 % en poids de ZnS sous forme de poudre avec de la poudre A et extrusion du mélange de poudre, comme mentionné ci-dessus.

Ainsi, la poudre obtenue comprend des granulés de polyamide 6 comprenant du ZnS.

- Test 2 : (A)extr + ZnS

Poudre obtenue par mélange de 2 % en poids de ZnS sous forme de poudre avec la poudre du témoin (A) extr. Ainsi, la poudre obtenue comprend des granulés de polyamide 6 et du ZnS.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau 8

10

Staphylococcus aureus (Gram +) : Souche ATCC 6538P

	Echantillon 1 (cfu)	Echantillon 2 (cfu)	Echantillon 3 (cfu)	Moyenne (cfu)	Moyenne (Log cfu)	
Témoin 0 h	$1,20 \times 10^5$	$1,20 \times 10^5$	$1,50 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	5,11	
Témoin 18 h	$2,90 \times 10^5$	$2,70 \times 10^5$	$3,00 \times 10^5$	$2,87 \times 10^5$	5,46	
Test 1 18 h	$1,50 \times 10^4$	$2,50 \times 10^4$	$3,70 \times 10^4$	$2,57 \times 10^4$	4,41	S = 1,05
Test 2 18 h	$3,10 \times 10^5$	$6,30 \times 10^5$	$5,60 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$	5,70	S = 0,24

Ce test montre de façon surprenante que l'activité antibactérienne du ZnS est obtenue lorsque le ZnS est mélangé au sein de la matrice polymérique.

REVENDICATIONS

1. Fils, fibres ou filaments à propriétés antibactérienne et antifongique
5 comprenant au moins une matrice polymérique et du sulfure de zinc.
2. Fils, fibres ou filaments selon la revendication 1, caractérisé en ce que la
proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition
destinée à former des fils, fibres ou filaments est comprise entre 0,01 et 10 %.
- 10 3. Fils, fibres ou filaments selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la
proportion en poids de sulfure de zinc par rapport au poids total de la composition
destinée à former des fils, fibres ou filaments est comprise entre 0,2 et 5 %.
- 15 4. Fils, fibres ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que la matrice polymérique est une matrice thermoplastique.
5. Fils, fibres ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisé en ce que la matrice thermoplastique comprend au moins un
20 polymère thermoplastique choisi dans le groupe comprenant les polyamides, les
polyesters tels que le PET, le PBT, le PTT; les polyoléfines tels que le
polypropylène, le polyéthylène; le PVC; leurs copolymères et mélanges.
6. Fils, fibres ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
25 caractérisé en ce que la matrice thermoplastique comprend au moins un
polyamide choisi dans le groupe comprenant : le polyamide 6, le polyamide 6.6, le
polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-
36, 12-12; leurs copolymères et mélanges.
- 30 7. Fils, fibres ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
caractérisé en ce que le sulfure de zinc sous forme de particules enrobées et/ou
encapsulées par au moins un composé minéral et/ou organique.

8. Article composite à propriétés antibactérienne et antifongique comprenant au moins des fils, fibres ou filaments selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 5 9. Procédé de fabrication de fils, fibres ou filaments à propriétés antibactérienne et antifongique consistant à filer une composition comprenant une matrice polymérique et du sulfure de zinc.
- 10 10. Procédé de fabrication selon la revendication 9, comprenant au moins les étapes suivantes :
- a) mise en contact de la matrice polymérique, éventuellement à l'état fondu, avec du sulfure de zinc et/ou une composition concentrée à base de matrice polymérique comprenant du sulfure de zinc ; et
 - b) filage du mélange obtenu à l'étape a) de façon à obtenir des fils, fibres
- 15 et/ou filaments.
11. Utilisation de sulfure de zinc dans une matrice polymérique pour la fabrication de fils, fibres, filaments ou articles à propriétés antibactérienne et antifongique.
- 20 12. Article à propriétés antibactérienne et antifongique comprenant au moins une matrice polymérique et du sulfure de zinc.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 03/03298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 D01F1/10 D01F6/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 03/056923 A (RHODIANYL ;ROCHAT SANDRINE (FR); VIDIL CHRISTINE (FR)) 17 July 2003 (2003-07-17) the whole document	1-12
X	WO 99/67451 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 29 December 1999 (1999-12-29) the whole document	1-12
X	WO 94/15462 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 July 1994 (1994-07-21) the whole document & US 5 180 585 A 19 January 1993 (1993-01-19) cited in the application ----- -/--	7,8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2004

Date of mailing of the international search report

16/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03298

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>EP 0 557 880 A (NAKAMURA KENJI) 1 September 1993 (1993-09-01) cited in the application column 11, line 14 - line 19; claims 1,7 -----</p>	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/03298

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03056923	A	17-07-2003	WO 03056923 A1	17-07-2003
WO 9967451	A	29-12-1999	WO 9967451 A1	29-12-1999
WO 9415462	A	21-07-1994	US 5180585 A	19-01-1993
			WO 9415462 A1	21-07-1994
			AU 3441293 A	15-08-1994
			DE 69321139 D1	22-10-1998
			DE 69321139 T2	12-05-1999
			EP 0677989 A1	25-10-1995
			JP 8505858 T	25-06-1996
			US 5503840 A	02-04-1996
			US 5643592 A	01-07-1997
			US 5595750 A	21-01-1997
US 5180585	A	19-01-1993	WO 9415462 A1	21-07-1994
			AU 3441293 A	15-08-1994
			DE 69321139 D1	22-10-1998
			DE 69321139 T2	12-05-1999
			EP 0677989 A1	25-10-1995
			JP 8505858 T	25-06-1996
			US 5503840 A	02-04-1996
			US 5643592 A	01-07-1997
			US 5595750 A	21-01-1997
EP 0557880	A	01-09-1993	JP 5221817 A	31-08-1993
			JP 6134290 A	17-05-1994
			AU 655349 B2	15-12-1994
			AU 3307593 A	19-08-1993
			CA 2089611 A1	18-08-1993
			EP 0557880 A1	01-09-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dernière de Internationale No

PCT/FR 03/03298

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 D01F1/10 D01F6/60

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 D01F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 03/056923 A (RHODIANYL ; ROCHAT SANDRINE (FR); VIDIL CHRISTINE (FR)) 17 juillet 2003 (2003-07-17) le document en entier	1-12
X	WO 99/67451 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 29 décembre 1999 (1999-12-29) le document en entier	1-12
X	WO 94/15462 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 juillet 1994 (1994-07-21) le document en entier & US 5 180 585 A 19 janvier 1993 (1993-01-19) cité dans la demande	7, 8
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/04/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Tarrida Torrell, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. de internationale No

PCT/FR 03/03298

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>EP 0 557 880 A (NAKAMURA KENJI) 1 septembre 1993 (1993-09-01) cité dans la demande colonne 11, ligne 14 - ligne 19; revendications 1,7</p>	7,8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation Mondiale de l'Intellectuelle No

CT/FR 03/03298

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03056923	A	17-07-2003	WO 03056923 A1	17-07-2003
WO 9967451	A	29-12-1999	WO 9967451 A1	29-12-1999
WO 9415462	A	21-07-1994	US 5180585 A	19-01-1993
			WO 9415462 A1	21-07-1994
			AU 3441293 A	15-08-1994
			DE 69321139 D1	22-10-1998
			DE 69321139 T2	12-05-1999
			EP 0677989 A1	25-10-1995
			JP 8505858 T	25-06-1996
			US 5503840 A	02-04-1996
			US 5643592 A	01-07-1997
			US 5595750 A	21-01-1997
US 5180585	A	19-01-1993	WO 9415462 A1	21-07-1994
			AU 3441293 A	15-08-1994
			DE 69321139 D1	22-10-1998
			DE 69321139 T2	12-05-1999
			EP 0677989 A1	25-10-1995
			JP 8505858 T	25-06-1996
			US 5503840 A	02-04-1996
			US 5643592 A	01-07-1997
			US 5595750 A	21-01-1997
EP 0557880	A	01-09-1993	JP 5221817 A	31-08-1993
			JP 6134290 A	17-05-1994
			AU 655349 B2	15-12-1994
			AU 3307593 A	19-08-1993
			CA 2089611 A1	18-08-1993
			EP 0557880 A1	01-09-1993